

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11025956 A**

(43) Date of publication of application: **29 . 01 . 99**

(51) Int. Cl.

**H01M 4/02**  
**H01M 4/04**  
**H01M 4/58**  
**H01M 4/62**  
**H01M 10/40**

(21) Application number: **09196505**

(22) Date of filing: **07 . 07 . 97**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD FUJI  
FILM SELLTEC KK**

(72) Inventor: **KAWAI KIYOSHI  
KASE AKIRA**

**(54) POSITIVE ELECTRODE SHEET AND  
NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY  
BATTERY USING THE SAME**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To maintain a high charging/discharging capacity by distributing positive electrode active material particles to have a small specific surface area in the surface side of a positive electrode mixed layer and a large area in a collector sheet side, and forming a continuous phase in the thickness direction of the positive electrode mixed layer by a binder.

**SOLUTION:** A positive electrode sheet is composed of a collector sheet, and a positive electrode mixed layer including positive electrode active material particles and a binder formed on the surface of at least one side

of the collector sheet. The positive electrode active material particles are distributed to have a small specific surface area in the surface side of the positive electrode mixed layer and a large area in the collector sheet side. The positive electrode mixed layer of the positive electrode sheet is arranged such that the specific surface area of the positive electrode active material has a gradient in the thickness direction of the positive electrode mixed layer, and a layer state is maintained by the binder for forming a continuous phase in the thickness direction. Thus, the strength of the entire layer is increased, and even if a secondary battery using the positive electrode sheet is repeatedly used, the movement of lithium ions in the positive electrode mixed layer is made smooth, and various ill effects are eliminated.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-25956

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月29日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C
4/04		4/04	A
4/58		4/58	
4/62		4/62	Z
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-196505	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成9年(1997) 7月7日	(71) 出願人	596148593 富士フイルムセルテック株式会社 宮城県黒川郡大和町松坂平1丁目6番地
		(72) 発明者	河合 清 宮城県黒川郡大和町松坂平1丁目6番地 富士フイルムセルテック株式会社内
		(72) 発明者	加瀬 晃 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 柳川 泰男

(54) 【発明の名称】 正極シートとこれを用いた非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 放電容量が高く、繰返し使用においても高い放電容量を維持する非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 集電体シートと、その集電体シートの少なくとも一方の側の表面に形成された正極活物質粒子及び結着剤を含む正極合剤層とからなる正極シートであって、該正極活物質粒子が、その比表面積が正極合剤層の表面側で小さく、そして集電体シート側で大きくなるような分布にて配置され、かつ結着剤が少なくとも正極合剤層の厚み方向に連続相を形成していることを特徴とする正極シート、およびその正極シートを用いる非水電解質二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体シートと、その集電体シートの少なくとも一方の側の表面に形成された正極活物質粒子及び結着剤を含む正極合剤層とからなる正極シートであって、該正極活物質粒子が、その比表面積が正極合剤層の表面側で小さく、そして集電体シート側で大きくなるような分布にて配置され、かつ結着剤が少なくとも正極合剤層の厚み方向に連続相を形成していることを特徴とする正極シート。

【請求項2】 集電体シートと、その集電体シートの少なくとも一方の側の表面に形成された正極活物質粒子及び結着剤を含む正極合剤層とからなる正極シートであって、該正極合剤層が、比表面積が相対的に大きい正極活物質粒子と結着剤とを含む塗布液と、比表面積が相対的に小さい正極活物質粒子と結着剤とを含む塗布液とを同時に塗布し、その後、それらの塗布層を同時に乾燥する方法により形成された層であることを特徴とする正極シート。

【請求項3】 上記正極合剤層の下側半分の領域にある正極活物質粒子の比表面積が、上側半分の領域にある正極活物質粒子の比表面積の1.2～50倍の範囲にある請求項1もしくは2に記載の正極シート。

【請求項4】 上記正極合剤層の下側半分の領域にある正極活物質粒子の比表面積が、上側半分の領域にある正極活物質粒子の比表面積の1.4～5倍の範囲にある請求項3に記載の正極シート。

【請求項5】 上記正極合剤層の厚み方向の中心を境界として、下側半分の領域にある正極活物質粒子の比表面積が0.2～10 m<sup>2</sup>/gの範囲にあり、上側半分の領域にある正極活物質粒子の比表面積が0.05～5 m<sup>2</sup>/gの範囲にある請求項1乃至4のうちのいずれかの項に記載の正極シート。

【請求項6】 上記正極活物質粒子の化学組成が正極合剤層全体にわたって同一である請求項1乃至5の内のいずれかの項に記載の正極シート。

【請求項7】 上記正極活物質粒子が、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、および $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ （但し、 $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.01\sim2.3$ ）の内の少なくとも一つで表される化学組成を有する請求項1～6に記載の正極シート。

【請求項8】 密閉容器中に正極シート、負極シート、及びリチウム塩含有電解質を収容してなり、該正極シートが、請求項1～7の内のいずれかの項に記載の正極シートであることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項9】 密閉容器中に正極シート、負極シート、及びリチウム塩含有液体電解質を収容してなり、該正極シートが、請求項1～7の内のいずれかの項に記載の正極シートであることを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解質としてリチウム塩を用いた非水電解質二次電池、すなわちリチウム二次電池における使用に適した正極シート、およびその正極シートを用いた非水電解質二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、携帯用電子機器の電源として利用が広がっているリチウム二次電池は、負極にリチウムの吸蔵・放出が可能な炭素質材料等を用い、正極に $\text{LiCoO}_2$ 等の遷移金属とリチウムとの複合酸化物を活物質として用いており、これによって、高電位で高放電容量の二次電池を実現している。しかしながら、上記の構成の電池においても充放電サイクルに伴う容量低下や自己放電による電池性能の劣化があり、改良が望まれていた。このため、複数の機能の異なる活物質を用いることが特開平2-297867号公開公報、同4-206267号公開公報、同5-151995号公開公報に記載されているが、充分な改良効果を得るには至っていない。

【0003】他方では正極活物質の物性を制御することが試みられ、特開平4-249073号公報ではリチウム複合酸化物正極活物質粒子の比表面積を0.01～3.0 m<sup>2</sup>/gの範囲とすることが提案され、また特開平6-103976号公報ではリチウム複合酸化物正極活物質粒子の比表面積を0.5～10 m<sup>2</sup>/gとすることが提案されている。更に、特開平6-275277号公報ではリンを加えてアモルファス化したリチウムコバルト複合酸化物粒子の比表面積を1～1000 m<sup>2</sup>/gとすることが提案され、また、特開平7-122262号公報では電極の比表面積を4 m<sup>2</sup>/g以上とすることが提案されている。しかしながら、これらによっても未だ充分なサイクル特性を得るには至っていない。

【0004】また、特開平9-102321号公報には、固体電解質を用いる二次電池の改良として、正極シートや負極シートなどの電極シートの電極層の電極材料を、粒径の小さい電極材料を含む塗布層と粒径が大きい電極材料を含む塗布層とを順次積層させるなどの方法により形成し、この方法により電極材料の粒径が電極層と固体電解質層との界面側で大きくするような勾配を設けることによって、固体電解質材料と電極シートとの界面での接触性を改良する方法が記載されている。

【0005】一方、本発明の発明者の研究によると、リチウム二次電池は繰り返し使用するに従って正極表面の変質が起こり、サイクル寿命が低下することが判明した。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高容量で、かつサイクル特性に優れた正電極の形成に有用な正極シートを提供することにある。また、本発明は、高

容量で、かつサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、集電体シートと、その集電体シートの少なくとも一方の側の表面に形成された正極活物質粒子及び結着剤を含む正極合剤層とからなる正極シートであって、該正極活物質粒子が、その比表面積が正極合剤層の表面側で小さく、そして集電体シート側で大きくなるような分布にて配置され、かつ結着剤が少なくとも正極合剤層の厚み方向に連続相を形成していることを特徴とする正極シートにある。

【0008】また、本発明は、集電体シートと、その集電体シートの少なくとも一方の側の表面に形成された正極活物質粒子及び結着剤を含む正極合剤層とからなる正極シートであって、該正極合剤層が、比表面積が相対的に大きい正極活物質粒子と結着剤とを含む塗布液と、比表面積が相対的に小さい正極活物質粒子と結着剤とを含む塗布液とを同時に塗布し、その後、それらの塗布層を同時に乾燥する方法により形成された層であることを特徴とする正極シートにもある。

【0009】なお、本発明で云う正極活物質粒子の比表面積は平均比表面積（一般に二次粒子とよばれる粒子集合体の比表面積平均値）を意味し、比表面積の測定法として一般的に利用されているBET法で測定される数値を意味する。上記の本発明の正極シートを用いることにより、高容量で、かつサイクル特性に優れた非水リチウム二次電池を得ることができる。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明の好ましい形態について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

1) 正極合剤層の下側半分の領域にある正極活物質粒子の比表面積が、上側半分の領域にある正極活物質粒子の比表面積の1.2～5.0倍の範囲にある上記の正極シート。

2) 正極合剤層の下側半分の領域にある正極活物質粒子の比表面積が、上側半分の領域にある正極活物質粒子の比表面積の1.4～5倍の範囲にある上記の正極シート。

【0011】3) 正極合剤層の厚み方向の中心を境界として、下側半分の領域にある正極活物質粒子の比表面積が $0.2 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、上側半分の領域にある正極活物質粒子の比表面積が $0.05 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある上記のいずれかの項に記載の正極シート。

4) 正極活物質粒子の化学組成が正極合剤層全体にわたって同一である上記の項に記載の正極シート。

6) 正極活物質粒子が、 $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_a \text{Ni}_{1-a} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_4$ 、および $\text{Li}_x \text{Co}_b \text{V}_{1-b} \text{O}_2$ （但し、

$x = 0.02 \sim 1.2$ 、 $a = 0.1 \sim 0.9$ 、 $b = 0.9 \sim 0.98$ 、 $z = 2.01 \sim 2.3$ ）の内の少なくとも一つで表される化学組成を有する上記の正極シート。

【0012】本発明の正極シートは、集電体シートと、その集電体シートの少なくとも一方の側の表面に形成された正極活物質粒子及び結着剤を含む正極合剤層とからなる正極シートであって、該正極活物質粒子が、その比表面積が正極合剤層の表面側で小さく、そして集電体シート側で大きくなるような分布にて配置され、かつ結着剤が少なくとも正極合剤層の厚み方向に連続相を形成していることを特徴とする正極シートにある。この本発明の正極シートは、例えば、比表面積が相対的に大きい正極活物質粒子と結着剤とを含む塗布液と、比表面積が相対的に小さい正極活物質粒子と結着剤とを含む塗布液とを同時に塗布し、その後、それらの塗布層を同時に乾燥する方法（いわゆる同時重層塗布法）によって形成することができる。なお、同時重層塗布法の実施に際しては、塗布液は二種類のみに限られるものではなく、三種類以上の塗布液を用い、任意の数の塗布層を同時に形成して正極合剤層を得ることもできる。

【0013】本発明の正極シートの正極合剤層では、正極活物質の比表面積が、正極合剤層の厚み（深さ）方向に勾配を持つように配置され、かつ厚み方向に連続相を形成する結着剤により層状態が形成維持されている。このため、層全体の物理的な強度が向上するのみでなく、その正極シートを用いた二次電池の繰返しの使用に際しても、正極シートの正極合剤層（すなわち、正極層）の内部でのリチウムイオンの移動が円滑に行なわれるため、過電圧の上昇や、それに伴う容量の低下などの弊害の発生を効果的に抑制することができる。

【0014】本発明で用いられる正極シートの正極合剤は、粒子状の正極活物質と結着剤とを含み、所望により、更に導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤などの各種添加剤を含むことができる。正極シートは、円盤状、板状であってもよいが、柔軟性のあるシート状であると好ましい。

【0015】以下に、本発明の正極シートに使用される正極合剤について説明する。本発明の正極シートの製造に用いられる正極活物質はリチウム含有遷移金属酸化物であることが好ましい。リチウム含有遷移金属酸化物は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから成る群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。更に好ましいのは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niからなる群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。なお主として存在する遷移金属元素に対し30モルパーセント未満の範囲でAl、Ga、In、

Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを他の元素を含有していても良い。

【0016】正極活物質として用いることが好ましいリチウム含有遷移金属酸化物の具体例として、 $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_a \text{Ni}_{1-a} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_b \text{V}_{1-b} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_b \text{Fe}_{1-b} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_c \text{Co}_{2-c} \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_c \text{Ni}_{2-c} \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_c \text{V}_{2-c} \text{O}_4$ 、及び $\text{Li}_x \text{Mn}_c \text{Fe}_{2-c} \text{O}_4$ （ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $z=2.01\sim2.3$ ）を挙げることができる。最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物の具体例としては、 $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_a \text{Ni}_{1-a} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_b \text{V}_{1-b} \text{O}_2$ （ $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.01\sim2.3$ ）があげられる。 $x$ の値は充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0017】本発明で用いる正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に焼成法が好ましい。正極活物質の製造の為の焼成工程の詳細は、特開平6-60867号公報の段落【0035】、特開平7-14579号公報等に記載されており、これらの方法を用いることができる。焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄したのちに使用してもよい。更に、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法であっても良い。

【0018】本発明の正極活物質を焼成によって得る場合、焼成温度は $500\sim1500^\circ\text{C}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $700\sim1200^\circ\text{C}$ であり、特に好ましくは $750\sim1000^\circ\text{C}$ である。焼成時間としては $4\sim30$ 時間が好ましく、さらに好ましくは $6\sim20$ 時間であり、特に好ましくは $6\sim15$ 時間である。

【0019】本発明の正極シートに用いる正極活物質は、二種類以上の互いに比表面積が異なる正極活物質粒子の混合物からなり、それらの正極活物質の混合物が、

比表面積が小さい方を上側（正極合剤層の表面側）に、そして比表面積が大きい方を下側（集電体シート側）となるように、比表面積を正極合剤層の深さ方向（厚み方向）に沿って勾配を設けている。なお、本発明の正極シートに用いる正極活物質は、正極合剤層全体にわたって均一な化学組成にあることが好ましい。すなわち、本発明で用いる正極活物質粒子は、化学組成が同一で、比表面積が互いに異なる二種類以上のものからなることが好ましい。

【0020】正極活物質粒子の比表面積には特に限定はないが、BET法で $0.01\sim50\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあることが好ましく、特に $0.2\text{m}^2/\text{g}\sim1\text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。そして、比表面積がこのような範囲に入る二種類以上の粒子を、正極合剤層の上側と下側とに本発明に従うような分布にて配置する。たとえば、正極合剤層の下側半分の領域にある正極活物質粒子の比表面積が、上側半分の領域にある正極活物質粒子の比表面積の $1.2\sim50$ 倍の範囲にあるように配置することが好ましく、特に正極合剤層の下側半分の領域にある正極活物質粒子の比表面積が、正極合剤層の厚み方向における中心部を境界として、上側半分の領域にある正極活物質粒子の比表面積の $1.4\sim5$ 倍の範囲にあるように配置することが好ましい。また、正極合剤層の下側半分の領域にある正極活物質粒子の比表面積が $0.2\sim10\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、上側半分の領域にある正極活物質粒子の比表面積が $0.05\sim5\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあることが好ましい。

【0021】本発明の正極合剤層は、互いに異なる比表面積を有する正極活物質を含む二種類あるいは三種類以上の正極合剤形成塗布液を用意し、これらを集電体シート表面に同時重層塗布法によりほぼ同時に塗布し、乾燥させることにより、正極合剤層内の深さ方向の正極活物質粒子の比表面積分布の形成の際に、その深さ方向の分布の連続性を高めることができ、また結着剤が正極層の厚み方向に連続相として形成される。

【0022】本発明の正極シートの正極合剤層を、二層もしくは三層の正極合剤単位層から構成する場合において、各々の単位層に導入する正極活物質粒子の比表面積の好ましい組合わせの例を次に記す。

【0023】

【表1】

(A) 二層構成の場合（単位： $\text{m}^2/\text{g}$ ）

組合せ例	上層（表面側層）	下層（集電体側）
No. 1	$0.1\sim0.5$	$0.5\sim2.0$
No. 2	$0.1\sim0.5$	$1.0\sim5.0$
No. 3	$0.1\sim0.3$	$0.3\sim1.0$
No. 4	$0.1\sim1.0$	$1.0\sim5.0$
No. 5	$0.1\sim0.5$	$0.5\sim1.0$
No. 6	$0.1\sim0.3$	$0.5\sim0.8$
No. 7	$0.1\sim0.3$	$0.5\sim1.0$

No. 8	0.1~0.5	1.0~5.0
No. 9	0.1~0.5	0.8~2.0

【0024】

【表2】

(B) 三層構成の場合 (単位:  $\text{m}^2/\text{g}$ )

組合せ例	上層 (表面側層)	中間層	下層 (集電体側)
No. 1	0.1~0.5	0.5~2.0	2.0~5.0
No. 2	0.1~0.5	2.0~5.0	0.5~2.0
No. 3	0.5~2.0	0.1~0.5	2.0~5.0

【0025】本発明で用いる正極活物質の粒子サイズ (平均粒子サイズ) は特に限定されないが、 $0.1\sim 50\mu\text{m}$  の範囲にあることが好ましく、 $0.5\sim 30\mu\text{m}$  の粒子の体積が95%以上であることが好ましい。粒径  $3\mu\text{m}$  以下の粒子群の占める体積が全体積の18%以下であり、かつ  $15\mu\text{m}$  以上で  $25\mu\text{m}$  以下の粒子群の占める体積が、全体積の18%以下であることが更に好ましい。

【0026】また正極活物質粒子5gを蒸留水100mLに溶かした時の上澄み液のpHが7以上かつ12以下であることが好ましい。

【0027】正極シートの正極合剤には、活物質を保持するための結着剤が用いられる。結着剤の例としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマー等が挙げられる。好ましい結着剤としては、でんぶん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ (メタ) アクリレート、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー (EPDM)、スルホン化EPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の (メタ) アクリル酸エステルを含有する (メタ) アクリル酸エステル共重合体、(メタ) アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセタート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン (ラテックス) あるいはサスペンションを挙げることが出来る。特にポリアクリル酸エ

ステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これらの結着剤は、微小粉末を水に分散したものをを用いるのが好ましく、分散液中の粒子の平均サイズが  $0.01\sim 5\mu\text{m}$  のものをを用いるのがより好ましく、 $0.05\sim 1\mu\text{m}$  のものをを用いるのが特に好ましい。

【0028】これらの結着剤は単独または混合して用いることが出来る。結着剤の添加量が少ないと電極合剤の保持力・凝集力が弱い。多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位重量あたりの容量が減少する。このような理由で結着剤の添加量は1~30重量%が好ましく、特に2~10重量%が好ましい。

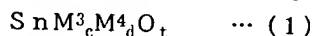
【0029】次に、本発明の非水電解質二次電池で正極シートと共に用いられる負極シートについて記載する。本発明の非水電解質二次電池の負極合剤で用いられる負極材料は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる化合物であればよい。このような負極材料の例としては金属リチウム、リチウム合金、炭素質化合物、無機酸化物、無機カルコゲン化合物、金属錯体、有機高分子化合物が挙げられる。これらは単独で用いても、あるいは複数の種類のものを組み合わせて用いてもよい。

【0030】本発明においては負極材料として周期表1, 2, 13, 14, 15族原子から選ばれる三種以上の原子を含む主として非晶質カルコゲン化合物または非晶質酸化物が特に好ましく用いられる。ここで言う主として非晶質とはCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法で  $2\theta$  値で  $20^\circ$  から  $40^\circ$  に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは  $2\theta$  値で  $40^\circ$  以上で  $70^\circ$  以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 $2\theta$  値で  $20^\circ$  以上で  $40^\circ$  以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を持たない。

【0031】上記のカルコゲン化合物、酸化物は、B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Biの中の二種以上の元素を主体とする複合カルコゲン化合物、複合酸化物がより好ましい。特に好ましいのは、B, Al, Si, Ge, Sn, Pの中の2種以上の元素を主体とする複合カルコゲン化合物もしくは酸化物である。これらの複合カルコゲン化台

物、複合酸化物は、主として非晶質構造を修飾するために周期律表の1族から2族の元素から選ばれた少なくとも1種の元素を含む。

【0032】上記の負極材料の中で、Snを主体とする非晶質の複合酸化物が好ましく、特に次の一般式(1)で表されるものが好ましい。



上記の一般式(1)において、 $\text{M}^3$ はAl, B, P, Geのうちの少なくとも一種を、そして $\text{M}^4$ は周期律表第1族元素、第2族元素のうちの少なくとも一種を表し、 $c$ は0.2以上で2以下の数、 $d$ は0.01以上で1以下の数(但し、 $0.2 < c + d < 2$ )、そして $t$ は1以上で6以下の数を表わす。

【0033】上記の非晶質複合酸化物は、焼成法、溶液法のいずれの方法も採用することができるが、焼成法がより好ましい。焼成法では、一般式(1)に記載された元素の酸化物あるいは化合物をよく混合した後、焼成して非晶質複合酸化物を得るのが好ましい。

【0034】焼成条件としては、昇温速度として毎分5℃以上で200℃以下であることが好ましく、かつ焼成温度としては500℃以上で1500℃以下であることが好ましく、かつ焼成時間としては1時間以上で100時間以下であることが好ましい。且つ、下降温速度としては毎分2℃以上で107℃以下であることが好ましい。この昇温速度は「焼成温度(℃表示)の50%」から「焼成温度(℃表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における降温速度とは「焼成温度(℃表示)の80%」から「焼成温度(℃表示)の50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。

【0035】降温は焼成炉中で冷却してもよく、また焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセッシング(技報堂出版、1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマスプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善、1991)172頁記載の単ローラ法、双ローラ法を用いて冷却してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。また、焼成中に溶融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

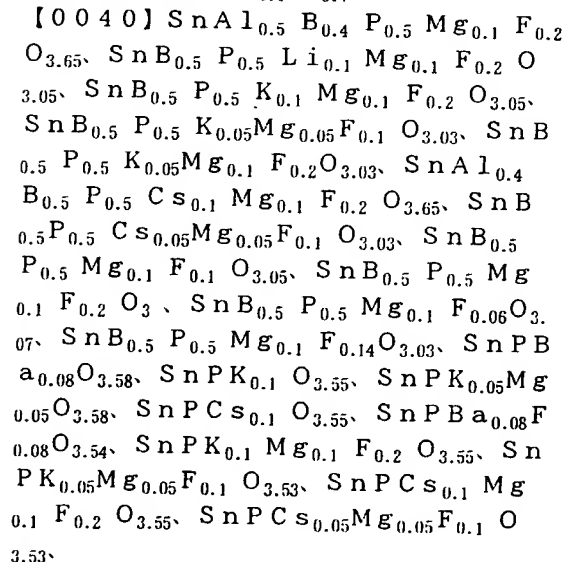
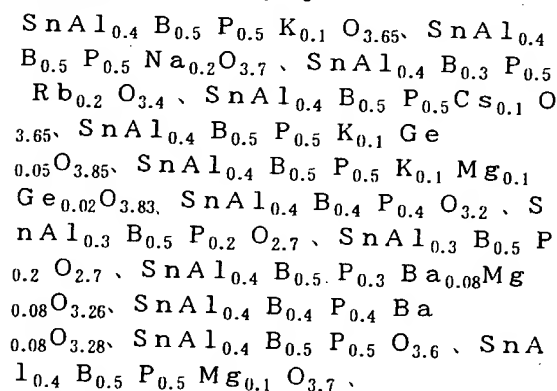
【0036】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。最も好ましい不活性ガスは純アルゴンである。

【0037】負極台剤層における負極材料粒子の平均粒子サイズは0.1~60μmが好ましい。寄り詳しくは、平均粒径が0.7~25μmであり、かつ全体積の

60%以上が0.5~30μmであることが好ましい。本発明の負極材料の粒径1μm以下の粒子群の占める体積は全体積の30%以下であり、かつ粒径20μm以上の粒子群の占める体積が全体積の25%以下であることが好ましい。使用する材料の粒径は、負極材料層の厚みを越えないものであることはいうまでもない。

【0038】所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉砕機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、巡回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。平均粒径とは一次粒子のメジアン径のことであり、レーザー回折式の粒度分布測定装置により測定される。また、上記の負極材料粒子の比表面積は、BET比表面積測定法での測定値で0.1~5.0m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。

【0039】本発明の非水電解質二次電池で用いることのできる負極材料の例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。



【0041】 $\text{Sn}_{1.1} \text{Al}_{0.4} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.6} \text{Ba}_{0.08} \text{F}_{0.08} \text{O}_{3.54}$ 、 $\text{Sn}_{1.1} \text{Al}_{0.4} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.6} \text{Li}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{Ba}_{0.1} \text{F}_{0.1} \text{O}_{3.65}$ 、 $\text{Sn}_{1.1} \text{Al}_{0.4} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.4} \text{Ba}_{0.08} \text{O}_{3.34}$ 、 $\text{Sn}_{1.1} \text{Al}_{0.4} \text{PCs}_{0.05} \text{O}_{4.23}$ 、 $\text{Sn}_{1.1} \text{Al}_{0.4} \text{PK}_{0.05} \text{O}_{4.23}$ 、 $\text{Sn}_{1.2} \text{Al}_{0.5} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.4} \text{Cs}_{0.2} \text{O}_{3.5}$ 、 $\text{Sn}_{1.2} \text{Al}_{0.4} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.6} \text{Ba}_{0.08} \text{O}_{3.68}$ 、 $\text{Sn}_{1.2} \text{Al}_{0.4} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.6} \text{Ba}_{0.08} \text{F}_{0.08} \text{O}_{3.64}$ 、 $\text{Sn}_{1.2} \text{Al}_{0.4} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.6} \text{Mg}_{0.04} \text{Ba}_{0.04} \text{O}_{3.68}$ 、 $\text{Sn}_{1.2} \text{Al}_{0.4} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.5} \text{Ba}_{0.08} \text{O}_{3.58}$ 、 $\text{Sn}_{1.3} \text{Al}_{0.3} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.4} \text{Na}_{0.2} \text{O}_{3.3}$ 、 $\text{Sn}_{1.3} \text{Al}_{0.2} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.4} \text{Ca}_{0.2} \text{O}_{3.4}$ 、 $\text{Sn}_{1.3} \text{Al}_{0.4} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.4} \text{Ba}_{0.2} \text{O}_{3.6}$ 、 $\text{Sn}_{1.4} \text{Al}_{0.4} \text{PK}_{0.2} \text{O}_{4.6}$ 、 $\text{Sn}_{1.4} \text{Al}_{0.2} \text{Ba}_{0.2} \text{PK}_{0.2} \text{O}_{4.45}$ 、 $\text{Sn}_{1.4} \text{Al}_{0.2} \text{Ba}_{0.2} \text{PK}_{0.2} \text{O}_{4.6}$ 、 $\text{Sn}_{1.4} \text{Al}_{0.4} \text{Ba}_{0.2} \text{PK}_{0.2} \text{Ba}_{0.1} \text{F}_{0.2} \text{O}_{4.9}$ 、 $\text{Sn}_{1.4} \text{Al}_{0.4} \text{PK}_{0.3} \text{O}_{4.65}$ 、 $\text{Sn}_{1.5} \text{Al}_{0.2} \text{PK}_{0.2} \text{O}_{4.4}$ 、 $\text{Sn}_{1.5} \text{Al}_{0.4} \text{PCs}_{0.05} \text{O}_{4.63}$ 、 $\text{Sn}_{1.5} \text{Al}_{0.4} \text{PCs}_{0.05} \text{Mg}_{0.1} \text{F}_{0.2} \text{O}_{4.63}$ 、

【0042】 $\text{SnSi}_{0.5} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.1} \text{Ca}_{0.4} \text{O}_{3.1}$ 、 $\text{SnSi}_{0.4} \text{Al}_{0.2} \text{B}_{0.4} \text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5} \text{Al}_{0.2} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.2} \text{B}_{0.2} \text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5} \text{Al}_{0.3} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.2} \text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5} \text{Al}_{0.3} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.5} \text{O}_{4.30}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.3} \text{O}_{3.25}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{Ba}_{0.2} \text{O}_{2.95}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{Ca}_{0.2} \text{O}_{2.95}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.4} \text{B}_{0.2} \text{Mg}_{0.1} \text{O}_{3.2}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.1} \text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.2} \text{Mg}_{0.2} \text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.2} \text{Ca}_{0.2} \text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.2} \text{P}_{0.2} \text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.6} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.2} \text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.8} \text{Al}_{0.2} \text{O}_{2.9}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8} \text{Al}_{0.3} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.2} \text{O}_{3.85}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8} \text{B}_{0.2} \text{O}_{2.9}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8} \text{Ba}_{0.2} \text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8} \text{Mg}_{0.2} \text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8} \text{Ca}_{0.2} \text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8} \text{P}_{0.2} \text{O}_{3.1}$ 、

【0043】 $\text{Sn}_{0.9} \text{Mn}_{0.3} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.4} \text{Ca}_{0.1} \text{Rb}_{0.1} \text{O}_{2.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.9} \text{Fe}_{0.3} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.4} \text{Ca}_{0.1} \text{Rb}_{0.1} \text{O}_{2.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.8} \text{Pb}_{0.2} \text{Ca}_{0.1} \text{P}_{0.9} \text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.3} \text{Ge}_{0.7} \text{Ba}_{0.1} \text{P}_{0.9} \text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.9} \text{Mn}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{P}_{0.9} \text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.2} \text{Mn}_{0.8} \text{Mg}_{0.1} \text{P}_{0.9} \text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.7} \text{Pb}_{0.3} \text{Ca}_{0.1} \text{P}_{0.9} \text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.2} \text{Ge}_{0.8} \text{Ba}_{0.1} \text{P}_{0.9} \text{O}_{3.35}$ 、

【0044】 $\text{SnSi}_{0.8} \text{B}_{0.2} \text{O}_{2.9}$ 、 $\text{SnSi}_{0.7} \text{B}_{0.3} \text{O}_{2.85}$ 、 $\text{SnSi}_{0.7} \text{B}_{0.3} \text{Al}_{0.1} \text{O}_{3.0}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5} \text{B}_{0.3} \text{Al}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{O}_{2.7}$ 、 $\text{Sn}_{0.8} \text{Si}_{0.6} \text{B}_{0.2} \text{Al}_{0.1} \text{Li}_{0.1} \text{O}_{2.5}$ 、 $\text{Sn}_{0.8} \text{Si}_{0.6} \text{B}_{0.2} \text{Al}_{0.1} \text{Cs}_{0.1} \text{O}_{2.65}$ 、 $\text{Sn}_{0.8} \text{Si}_{0.7} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{Al}_{0.1} \text{O}_{2.75}$ 、 $\text{Sn}_{0.8} \text{Si}_{0.5} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.1}$

$0.2 \text{Al}_{0.1} \text{O}_{2.9}$ 、 $\text{Sn}_{0.8} \text{Si}_{0.7} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{Al}_{0.1} \text{Li}_{0.05} \text{O}_{2.78}$ 、 $\text{Sn}_{0.8} \text{Si}_{0.5} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.1} \text{Al}_{0.1} \text{Li}_{0.1} \text{O}_{2.7}$ 、 $\text{Sn}_{0.8} \text{Si}_{0.5} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.2} \text{Al}_{0.1} \text{Cs}_{0.1} \text{O}_{2.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.8} \text{Si}_{0.7} \text{P}_{0.3} \text{O}_{2.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.8} \text{Si}_{0.7} \text{P}_{0.3} \text{Al}_{0.1} \text{O}_{3.1}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5} \text{B}_{0.3} \text{Zr}_{0.1} \text{O}_{2.65}$ 、 $\text{Sn}_{0.8} \text{Si}_{0.6} \text{P}_{0.2} \text{Zr}_{0.1} \text{O}_{2.7}$ 、 $\text{Sn}_{0.8} \text{Si}_{0.6} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.1} \text{Zr}_{0.1} \text{O}_{2.75}$ 、

【0045】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

【0046】本発明の負極材料は、軽金属、特にリチウムを挿入して用いることができる。リチウムを用いる場合の挿入方法には、電気化学的方法、化学的方法、熱的方法等がある。特に好ましいのは電気化学的方法であり、例えば集電体の負極合剤の未塗布部や負極合剤層上にリチウムを主体とした金属の小片を貼り付け、電解液と接触させることによって挿入できる。特に電池内で電気化学的にリチウムを挿入する方法が好ましい。リチウムを主体とした金属の小片は、厚みが5～200μmの箔を短冊状等の小片にして貼り付けるのが好ましい。

【0047】リチウムの挿入は、リチウムを対極としたときに0.01Vまで挿入することができ、より好ましくは0.05Vまで挿入できる。特に好ましい方法は、負極材料の有する不可逆容量を補償するためにリチウムを部分的に挿入する方法であり、リチウムを対極としたときに0.3Vまで挿入する方法である。

【0048】より具体的なりチウムの挿入量としては、負極材料1g当たり0.005g～0.5g、より好ましくは0.03g～0.2g、特に好ましくは0.06g～0.15gである。負極材料が金属酸化物の場合は、金属酸化物1モル当たりの当量で0.5～4.0当量であり、さらに好ましくは1～3.5当量であり、特に好ましくは1.2～3.2当量である。1.2当量よりも少ないリチウムを負極材料に予備挿入した場合には電池容量が低く、また3.2当量より多くのリチウムを予備挿入した場合にはサイクル性劣化があり、それぞれ好ましくない。

【0049】リチウム挿入量は、負極シート上に重ね合わせるリチウムの量によって任意に制御することが可能である。リチウムを主体とした金属としてはリチウム金属を用いることが好ましいが、純度90重量%以上のものが好ましく、98重量%以上のものが特に好ましい。負極シート上のリチウムの重ね合せパターンとしてはシート全面に重ね合わせるのが好ましいが、負極材料に予備挿入されたリチウムはエージングによって徐々に負極材料中に拡散するため、シート全面ではなくストライプ、枠状、円板状のいずれかの部分的重ね合わせも好ましい。ここで言う重ね合せとは負極合剤および補助層を



有するシート上に直接リチウムを主体とした金属箔を圧着することを意味する。

【0050】負極シートにおける金属箔重ね合せの被覆率は10～100%が好ましいが、15～100%がより好ましく、20～100%が特に好ましい。20%以下の場合、リチウムの予備挿入が不均一となる場合もあり好ましくない。さらに、均一性の観点からリチウムを主体とした金属箔の厚さは5～150 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、5～100 $\mu\text{m}$ がさらに好ましく、10～75 $\mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0051】リチウムを主体とした金属箔の切断、貼り付け等のハンドリング雰囲気は露点-30℃以下で-80℃以上のドライエアー又はアルゴンガス雰囲気下が好ましい。ドライエアーの場合は-40℃以下-80℃以上がさらに好ましい。また、ハンドリング時には炭酸ガスを併用してもよい。特にアルゴンガス雰囲気の場合は炭酸ガスを併用することが好ましい。

【0052】次に、本発明の正極シートおよび非水電解質二次電池において該正極シートと組合せて使用する負極シートのそれぞれの合剤層に任意に導入することのできる各種材料および添加剤について説明する。

【0053】電極合剤に組合せて使用される導電剤は、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば特に限定はない。その具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、セルローズ類、糖類、メソフェーズピッチ等の高温焼成体、気相成長黒鉛等の人工黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフェーズピッチ、ポリアセン等の炭素材料、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスカー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物等を挙げることができる。これらの中では、グラファイトやカーボンブラックが好ましく、粒子の大きさは、0.01 $\mu\text{m}$ 以上、20 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、0.02 $\mu\text{m}$ 以上、10 $\mu\text{m}$ 以下の粒子がより好ましい。これらは単独で用いても良いし、混合物として用いても良い。導電剤の合剤層への添加量は、負極材料または正極材料に対し6～50重量%であることが好ましく、特に6～30重量%であることが好ましい。カーボンブラックやグラファイトでは、6～20重量%であることが特に好ましい。

【0054】負極合剤にも、通常は、正極合剤と同様に、活物質を保持するための結着剤が用いられる。結着剤の例としては、正極合剤に関して記載したような各種の結着剤が任意に利用できる。

【0055】充填剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でもよいこと

ができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。イオン導電剤は、無機及び有機の固体電解質として知られている物質を用いることができ、詳細は電解液の項に記載されている。圧力増強剤は、電池の内圧を上げる化合物であり、炭酸リチウム等の炭酸塩が代表例である。

【0056】本発明の非水電解質二次電池の正極シート及び負極シートで利用できる集電体シートは、正極用にはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金が用いられ、負極用は銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金が用いられる。集電体の形態は箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、もしくは金網である。特に、正極用の集電体シートにはアルミニウム箔、そして負極用の集電体シートには銅箔が好ましい。

【0057】次に、非水電解質二次電池における正負電極シートの構成について説明する。正負電極シートはいずれも、集電体シートの両面に電極合剤を塗布した形態であることが好ましい。この場合、片面あたりの層数は一層であっても二層以上から構成されていても良い。片面あたりの層の数が二以上である場合には、正極活物質（もしくは材料）含有層が二層以上であっても良い。特に好ましい構成は、正極活物質（もしくは負極材料）を含有する層と正極活物質（もしくは負極材料）を含有しない層から構成される場合である。

【0058】正極活物質（もしくは負極材料）を含有しない層には、正極活物質（もしくは負極材料）を含有する層（電極合剤層）を保護するための保護層、分割された正極活物質（もしくは負極材料）含有層の間にある中間層、正極活物質（もしくは負極材料）含有層と集電体シートとの間にある下塗り層等があり、本発明においてはこれらを総称して補助層と言う。

【0059】本発明において特に好ましい電極シートの構成は、表面に保護層を有する構成である。保護層は正負電極シートの両方または正負電極シートのいずれかにあることが好ましい。特に、負極シートにおいて、リチウムを電池内で負極合剤層に挿入する場合は負極シートは保護層を有する形態であることが望ましい。保護層は、少なくとも一層からなり、同種又は異種の複数層により構成されていても良い。また、集電体シートの両面の電極合剤層の内の片面にのみに保護層を有する形態であっても良い。これらの保護層は、水不溶性の粒子と結着剤等から構成される。結着剤は、前述の電極合剤層を形成する際に用いられる結着剤を用いることができる。水不溶性の粒子としては、種々の導電性粒子、実質的に導電性を持たない有機及び無機の粒子を用いることができる。水不溶性粒子の水への溶解度は、100ppm以下、好ましくは不溶性のものが好ましい。

【0060】保護層に含まれる上記の粒子の割合は、2.5重量%以上、96重量%以下が好ましく、5重量%以上、95重量%以下がより好ましく、10重量%以上、93重量%以下が特に好ましい。次に保護層の形成材料について説明する。

【0061】水不溶性の導電性粒子としては、金属、金属酸化物、金属繊維、炭素繊維、カーボンブラックや黒鉛等の炭素粒子を挙げることが出来る。これらの水不溶性導電性粒子の中で、アルカリ金属、特にリチウムとの反応性が低いものが好ましく、金属粉末、炭素粒子がより好ましい。粒子を構成する元素の20℃における電気抵抗率としては、 $5 \times 10^9 \Omega \cdot m$ 以下が好ましい。

【0062】金属粉末としては、リチウムとの反応性が低い金属、即ちリチウム合金を作りにくい金属の粉末が好ましく、具体的には、銅、ニッケル、鉄、クロム、モリブデン、チタン、タングステン、タンタルの粉末が好ましい。これらの金属粉末の形は、針状、柱状、板状、塊状のいずれでもよく、そのサイズは最大径が0.02  $\mu m$ 以上、20  $\mu m$ 以下が好ましく、0.1  $\mu m$ 以上、10  $\mu m$ 以下がより好ましい。これらの金属粉末は、表面が過度に酸化されていないものが好ましく、酸化されているときには還元雰囲気中で熱処理することが好ましい。

【0063】炭素粒子としては、従来において電極活物質が導電性でない場合に併用する導電材料として用いられる公知の炭素材料を用いることが出来る。具体的には電極合剤を作る際に用いられる導電剤が用いられる。

【0064】実質的に導電性を持たない水不溶性粒子としては、テトラフルオロエチレンの微粉末、SiC、窒化アルミニウム、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ムライト、フォーステライト、ステアタイトなどの微粉末を挙げることが出来る。これらの粒子は、導電性粒子と併用してもよく、導電性粒子の0.01倍以上、10倍以下で使うと好ましい。

【0065】正(負)の電極シートは正(負)極の合剤を集電体シートの上に塗布、乾燥、圧縮する事により作成する事ができる。合剤の調製は、正極活物質(あるいは負極活物質)および導電剤を混合し、結着剤(樹脂粉末のサスペンションまたはエマルジョン状のもの)、および分散媒を加えて混練混合し、引続いて、ミキサー、ホモジナイザー、ディゾルバー、プラネタリミキサー、ペイントシェイカー、サンドミル等の攪拌混合機、分散機で分散して行うことが出来る。分散媒としては水もしくは有機溶媒が用いられるが、水が好ましい。この他適宜、充填剤、イオン導電剤、圧力増強剤等の各種の添加剤を添加しても良い。分散液のpHは負極では5~10、正極では7~12が好ましい。

【0066】正極シートの製造のための正極合剤層の形成は、前述のように、同時重層塗布層を利用することが好ましい。負極シートの負極合剤層の形成の為に、合剤

塗布液(合剤ペースト)の塗布は種々の方法で行うことが出来る。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、スライド法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることが出来る。エクストルージョンダイを用いる方法、スライドコーターを用いる方法が特に好ましい。塗布は0.1~100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤ペーストの液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を適宜選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることが出来る。電極層が複数の層である場合にはそれらの複数層を同時に塗布することが、均一な電極の製造、製造コスト等の観点から好ましい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められる。典型的な塗布層の厚みは乾燥後圧縮された状態で10~1000  $\mu m$ である。

【0067】塗布後の電極シートは、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風の作用により乾燥、脱水される。これらの方法は単独あるいは組み合わせて用いることが出来る。乾燥温度は80~350℃の範囲が好ましく、特に100~250℃の範囲が好ましい。乾燥後の含水量は2000ppm以下が好ましく、500ppm以下がより好ましい。

【0068】電極シートの圧縮は、一般に採用されているプレス方法を用いることが出来るが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、10kg/cm<sup>2</sup>~3t/cm<sup>2</sup>が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1~50m/分が好ましい。プレス温度は、室温~200℃が好ましい。

【0069】本発明の二次電池で使用できるセパレータは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜であれば良く、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン、ガラス繊維、アルミナ繊維が用いられ、形態として、不織布、織布、微孔性フィルムが用いられる。特に、材質として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンとポリエチレンの混合体、ポリプロピレンとテトラフルオロエチレンの混合体、ポリエチレンとテフロン(ポリテトラフルオロエチレン)の混合体が好ましく、形態として微孔性フィルムであるものが好ましい。特に、孔径が0.01~1  $\mu m$ 、厚みが5~50  $\mu m$ の微孔性フィルムが好ましい。これらの微孔性フィルムは単独の膜であっても、微孔の形状や密度等や材質等の性質の異なる二層以上からなる複合フィルムであっても良い。例えば、ポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムを張り合わせた複合フィルムを挙げることができる。

【0070】電解液は一般に支持塩と溶媒から構成される。リチウム二次電池における支持塩はリチウム塩が主として用いられる。本発明で使用するリチウム塩とし

ては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどの $\text{Li}$ 塩を挙げることが出来、これらの一種を単独で、あるいは二種以上を混合して使用することができる。なかでも $\text{LiBF}_4$ 及び/あるいは $\text{LiPF}_6$ を溶解したものが好ましい。電解液中の支持塩の濃度は特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2~3モルが好ましい。

【0071】本発明で利用できる電解液の溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、ジオキサン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。これらのなかでは、カーボネート系の溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネートを混合して用いるのが特に好ましい。環状カーボネートとしてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。また、非環状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートが好ましい。

【0072】本発明で利用できる電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液に $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 及び/又は $\text{LiPF}_6$ を含む電解液が好ましい。特にプロピレンカーボネートもしくはエチレンカーボネートの少なくとも一方とジメチルカーボネートもしくはジエチルカーボネートの少なくとも一方の混合溶媒に、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ もしくは $\text{LiBF}_4$ の中から選ばれる少なくとも一種の塩と $\text{LiPF}_6$ を含む電解液が好ましい。これら電解液を電池内に加える量は特に限定されず、正極台剤や負極台剤の量や電池のサイズに応じて用いることができる。

【0073】本発明の二次電池では、上記の非水電解液（液状電解質）を用いることが特に効果的であるが、所望により、電解液の他に次の様な固体電解質も併用する

ことができる。固体電解質は、無機固体電解質と有機固体電解質とに分けられる。無機固体電解質としては、 $\text{Li}$ の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、硫化リン化合物などが有効である。

【0074】有機固体電解質では、ポリエチレンオキサライド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサライド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマー、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

【0075】また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、ピリジン、ピロリン、ピロール、トリフェニルアミン、フェニルカルバゾール、トリエチルフォスファイト、ドリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-置換オキサゾリジノンとN, N'-置換イミダジジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、 $\text{AlCl}_3$ 、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホルアミド、トリアルキルホスフィン、モルホリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、12-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルホリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを挙げることができる。特に好ましいのはトリフェニルアミン、フェニルカルバゾールを単独もしくは組み合わせて用いた場合である。

【0076】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

【0077】電解液は、水分及び遊離酸分をできるだけ含有しないことが望ましい。このため、電解液の原料は充分な脱水と精製をしたものが好ましい。また、電解液の調製は、露点がマイナス30℃以下の乾燥空气中、もしくは不活性ガス中が好ましい。電解液中の水分及び遊離酸分の量は、0.1~500ppm、より好ましくは0.2~100ppmである。

【0078】電解液は、全量を一回で注入してもよい

が、二回以上に分けて注入することが好ましい。二回以上に分けて注入する場合、それぞれの液は同じ組成でも、違う組成（例えば、非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入した後、前記溶媒より粘度の高い非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入）でも良い。また、電解液の注入時間の短縮等のために、電池缶を減圧したり、電池缶に遠心力や超音波をかけることを行ってもよい。

【0079】本発明で使用する電池缶および電池蓋は材質としてニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板（SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS316L、SUS430、SUS444等）、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板（同上）、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、銅であり、形状として、真円形筒状、楕円形筒状、正方形筒状、長方形筒状である。特に、外装缶が負極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施した鉄鋼板が好ましく、外装缶が正極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、アルミニウムまたはその合金が好ましい。電池缶の形状はボタン、コイン、シート、シリンダー、角などのいずれでも良い。電池缶の内圧上昇の対策として、封口板に安全弁を付設することができる。この他、電池缶やガスケット等の部材に切り込みをいれる方法も利用することが出来る。この他、従来から知られている種々の安全素子（例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子等）を備えつけても良い。

【0080】本発明で使用するリード板には、電気伝導性をもつ金属（例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウム等）やそれらの合金を用いることが出来る。電池蓋、電池缶、電極シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることが出来る。封口用シール剤は、アスファルト等の従来から知られている化合物や混合物を用いることが出来る。

【0081】本発明で使用するガスケットは、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0082】以上のようにして組み立てられた二次電池は、エージング処理を施すのが好ましい。エージング処理には、前処理、活性化処理及び後処理などがあり、これにより高い充放電容量とサイクル性に優れた電池を製造することができる。前処理は、電極内のリチウムの分布を均一化するための処理で、例えば、リチウムの溶解制御、リチウムの分布を均一にするための温度制御、揺動及び／または回転処理、充放電の任意の組み合わせが

行われる。活性化処理は電池本体の負極に対してリチウムを挿入させるための処理で、電池の実使用充電時のリチウム挿入量の50～120%を挿入するのが好ましい。後処理は活性化処理を十分にさせるための処理であり、電池反応を均一にするための保存処理と、判定のための充放電処理当があり、任意に組み合わせることが出来る。

【0083】本発明の電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、金属フィルム、紙、布、塗料、プラスチックケース等がある。また、外装の少なくとも一部に熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしても良い。

【0084】本発明の電池は必要に応じて複数本を直列及び／または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び／または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路（各電池及び／または組電池全体の電圧、温度、電流等をモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有する回路）を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることも出来る。また電池パックには、電圧変換回路（DC-DCコンバータ等）を内蔵しても良い。また各電池の接続は、リード板を溶接することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらには、電池パックに電池残存容量、充電の有無、使用回数等の表示機能を設けても良い。

【0085】本発明の電池は様々な機器に使用される。特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

【0086】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0087】【実施例1】

1) 正極合剤塗布液（ペースト）Aの作成

正極活物質； $\text{LiCoO}_2$ （炭酸リチウムと四酸化三コバルトと3：2のモル比で混合したものをアルミナるつぽにいれ、空气中、毎分2℃で750℃に昇温し4時間仮焼した後、さらに毎分2℃の速度で900℃に昇温しその温度で8時間焼成し解砕したもの。中心粒子サイズ5μm、洗浄品50gを100mlの水に分散した時の分散液の電導度は0.6mS/m、pHは10.1、窒素吸着法による比表面積は0.42m<sup>2</sup>/g）上記正極

活物質を200gとアセチレンブラック10gとを、ホモジナイザーで混合し、続いて結着剤として2-エチルヘキシルアクリレートとアクリル酸とアクリロニトリルの共重合体の水分散物（固形分濃度50重量%）を8g、濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液を60gを加え混練混合し、さらに水を50gを加え、ホモジナイザーで攪拌混合し、正極合剤ペーストAを作成した。

【0088】2）正極合剤塗布液（ペースト）Bの作成  
上記と同様な方法により、窒素吸着法での比表面積が0.89m<sup>2</sup>/gの正極活物質（LiCoO<sub>2</sub>）を得て、同様にして正極合剤ペーストBを作成した。

【0089】3）負極合剤塗布液（ペースト）の作成  
負極材料；SnGe<sub>0.1</sub>B<sub>0.5</sub>P<sub>0.58</sub>Mg<sub>0.1</sub>K<sub>0.1</sub>O<sub>3.35</sub>（一酸化錫6.7g、ピロリン酸錫10.3g、三酸化二硼素1.7g、炭酸カリウム0.7g、酸化マグネシウム0.4g、二酸化ゲルマニウム1.0gを乾式混合し、アルミナ製するつぼに入れ、アルゴン雰囲気下15℃/分で1000℃まで昇温し、1100℃で12時間焼成した後、10℃/分で室温にまで降温し焼成炉より取り出したものを集め、ジェットミルで粉碎したもの、平均粒径4.5μm、CuKα線を用いたX線回折法において2θ値で28°付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、2θ値で40°以上70°以下には結晶性の回折線は見られなかった。）上記負極

材料を200g、導電剤（人造黒鉛）30gとホモジナイザーで混合し、さらに結着剤として濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液50g、ポリフッ化ビニリデン10gとを加え混合したものと水を30g加えさらに混練混合し、負極合剤ペーストを作成した。

#### 【0090】4）正極シートの作成

上記で作成した正極合剤ペーストA及び正極合剤ペーストBをそれぞれ第1表に記載した順に同時重層塗布法を利用し、厚さ20μmのアルミニウム箔集電体の両面に、合計塗布量400g/m<sup>2</sup>、圧縮後のシートの合計厚みが280μmになるように塗布し、乾燥した後、ローラープレス機で圧縮成型し所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作成した。さらにドライボックス（露点；-50℃以下の乾燥空気）中で遠赤外線ヒーターにて充分脱水乾燥し、五種類の正極シート（No. 1～No. 5）を作成した。また、まず厚さ20μmのアルミニウム箔集電体の両面に合剤ペーストBを塗布し、この塗布層を乾燥させた後、その乾燥塗布層表面に合剤ペーストAを塗布乾燥させる逐次塗布法を利用した点以外は、No. 1と同じ塗布量比にて合剤Aと合剤Bとからなる合剤層を同様な方法で形成し、正極シート（No. 6）を得た。

#### 【0091】

#### 【表3】

第1表

正極シート試料番号	下側層	上側層	塗布量比（上層／下層）
No. 1（本発明品）	合剤B	合剤A	1／1（同時重層塗布）
No. 2（本発明品）	合剤B	合剤A	1／3（同時重層塗布）
No. 3（比較例）	合剤A	合剤A	1／1（同時重層塗布）
No. 4（比較例）	合剤B	合剤B	1／1（同時重層塗布）
No. 5（比較例）	合剤A	合剤B	1／1（同時重層塗布）
No. 6（比較例）	合剤B	合剤A	1／1（逐次塗布）

#### 【0092】5）負極シートの作成

同様に、負極合剤ペーストを20μmの銅箔集電体に塗布し、上記正極シート作成と同様な方法で、塗布量70g/m<sup>2</sup>、圧縮後のシートの厚みが90μmである負極シートを作成した。

#### 【0093】6）電解液の調製

アルゴン雰囲気で、200mLの細口のポリプロピレン容器に65.3gの炭酸ジエチルをいれ、これに液温が30℃を越えないように注意しながら、22.2gの炭酸エチレンを少量ずつ溶解した。次に、0.4gのLiBF<sub>4</sub>、12.1gのLiPF<sub>6</sub>を、液温が30℃を越えないように注意しながら、それぞれ順に、上記ポリプロピレン容器に少量ずつ溶解した。得られた電解液は、比重1.135で無色透明の液体であった。水分含量は

18ppm（京都電子製、商品名MKC-210型カルフィシャー水分測定装置で測定）、遊離酸分は24ppm（ブロムチモールブルーを指示薬とし、0.1規定NaOH水溶液を用いて中和滴定して測定）であった。

#### 【0094】7）シリンダ電池の作成

正極シート、微孔性ポリエチレン／ポリプロピレンフィルム製セパレータ、負極シートおよびセパレータの順に積層し、これを渦巻き状に巻き回した。この巻回体を負極端子を兼ねるニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶に収納し、次いで電池缶内に電解液を注入し、正極端子を有する電池蓋をガスケットを介してかしめて円筒型電池（シリンダ電池）を作成した。

#### 【0095】8）シリンダ電池の評価

シリンダ電池を各正極シート試料毎にそれぞれ10本づ

つ作成し、各電池について室温にて電流量  $1\text{ mA/cm}^2$  で  $4.2\text{ V}$  まで充電し、その後  $2.6\text{ V}$  まで放電する操作を行なって放電容量を測定した。そして、各正極シートを用いたシリンダ電池 10 本の放電容量を平均して、平均放電容量（初期平均放電容量）を求めた。次いで、これらの電池について、上記の充電と放電のサイクルを 300 回繰返し、その繰返しが終了した時点で、同

様にして平均放電容量（サイクル後平均放電容量）を求めた。そして、初期平均放電容量に対するサイクル後平均放電容量の割合を算出して、サイクル維持率を求めた。これらの試験で得られた結果を第 2 表に示す。

【0096】

【表 4】

第 2 表

電池試料番号	正極シート試料番号	平均放電容量 (mAh)	サイクル維持率 (%)
No. 1 (本発明品)	No. 1	1840	87
No. 2 (本発明品)	No. 2	1853	86
No. 3 (比較例)	No. 3	1786	76
No. 4 (比較例)	No. 4	1852	79
No. 5 (比較例)	No. 5	1832	74
No. 6 (比較例)	No. 6	1838	83

【0097】第 2 表の結果から、本発明の正極シートを用いたリチウム二次電池が高い放電容量を示し、かつ繰返しの使用においても高い放電容量を維持することが分る。

【0098】

【発明の効果】本発明の正極シートは、放電容量が高く、かつ繰返しの使用においても高い放電容量を維持することのできる非水電解質二次電池の製造を可能にする。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H01M 10/40

識別記号

FI

H01M 10/40

B